

## WYBRANE ZASTOSOWANIA GRAFENU W PRZEMYSŁE LOTNICZYM I KOSMICZNYM

PIOTR KOWALCZYK, ANNA BALCZUNAS

*Institut Lotnictwa, Centrum Technologii Kosmicznych*

### Streszczenie

*Obecnie nanomateriały coraz częściej znajdują się w obszarze zainteresowań producentów sprzętu kosmicznego oraz lotniczego. Szeroko zakrojone badania nad użyciem grafenu i nanorurek węglowych uwidaczniają coraz szersze zastosowania tych materiałów. Przy opracowywaniu coraz lżejszych, bardziej wytrzymałych na obciążenia mechaniczne jak i termiczne struktur, nanocząstki są obiecującym elementem, pozwalającym na korzystne ich modyfikacje.*

*Słowa kluczowe: Grafen, nanokompozyty, nanomateriały, przemysł lotniczy i kosmiczny.*

### WPROWADZENIE

Grafen jest alotropową formą węgla, która może występować w postaci pojedynczej warstwy. Forma ta znana teoretycznie od dziesięcioleci została pierwszy raz uzyskana fizycznie w 2004 roku, za co w roku 2010 została przyznana nagroda Nobla. Grafen charakteryzuje się niespotykanymi parametrami fizycznymi: moduł Younga ok. 1 TPa, przewodność cieplna 5000 W/mK. Grafen jest również znakomitym przewodnikiem prądu: ruchliwość elektronów 20000 cm<sup>2</sup>/Vs, rezystywność rzędu 10<sup>-6</sup> Ω·cm, prędkość elektronów w grafenie wynosi 10<sup>6</sup> m/s, co pozwala na zaobserwowanie efektów relatywistycznych [1], [2]. Grafen może być łączony z innymi pierwiastkami, np. z żelazem, dzięki czemu można modyfikować jego właściwości, materiał taki może być superparamagnetykiem [3]. Grafen otrzymywany jest w postaci monowarstw na krzemie lub innych powierzchniach jak również w postaci płatków w zawiesinach (tzw. grafen chemiczny). Płatki posiadają często dołączone atomy tlenu i nazywane są tlenkiem grafenu (ang. *graphene oxide GO*). W celu usunięcia atomów tlenu, stosowane są dodatkowe procesy, prowadzące do powstania zredukowanego tlenku grafenu (ang. *reduced graphene oxide RGO*). Płatki grafenu mogą być łączone ze sobą w taki sposób, iż ich płaszczyzny są zorientowane w jednym kierunku tworząc papier grafenowy [4], [5]. Jest to kolejna postać, w jakiej jest dostępny ten materiał.

### PRZYKŁADOWE OBSZARY ZASTOSOWANIA GRAFENU W LOTNICTWIE I KOSMONAUTYCE

- **Nanokompozyty o poprawionych właściwości wytrzymałościowych**  
Dodanie płatków grafenu lub tlenku grafenu podnosi wyraźnie właściwości mechaniczne polimerów. Potencjalnie prowadzi to do wytwarzania lekkich i wytrzymałych struktur kompozytowych.

- **Nanokompozyty posiadające właściwości czujnika odkształceń**  
Domieszkowanie żywic grafenem powoduje wytworzenie mieszaniny izolatora i przewodnika. Mieszanina taka przewodzi prąd elektryczny dla pewnej krytycznej zawartości przewodnika nazywanej progiem perkolacji. Taka struktura wykazuje właściwości piezorezystywne, czyli zmienia swój opór właściwy wraz z odkształceniem. W zależności od sposobu umieszczania styków elektrycznych i sposobu zbierania sygnału można dowolnie uzyskiwać pomiar punktowy lub polowy na całej powierzchni kompozytu, a nawet w jego grubości.
- **Poprawa przewodnictwa cieplnego materiałów**  
Grafen jako znakomity przewodnik ciepła wpływa korzystnie na materiał, którym jest domieszkowany
- **Zmiana przepuszczalności gazowej kompozytów**  
Grafen stanowi naturalną barierę dla atomów np. tlenu. Kompozyty domieszkowane grafenem zmniejszają swoją przepuszczalność gazową.
- **Wzmocniona odporność na degradację chemiczną i termiczną**  
Tworzywa domieszkowane grafenem wykazują zwiększoną odporność na wpływ czynników zewnętrznych oraz wysoką temperaturę.

#### WZMOCNIONE STRUKTURY KOMPOZYTOWE

Obecnie jest prowadzonych wiele prac badawczych nad zagadnieniem wpływu grafenu na właściwości mechaniczne polimerów. Badania obejmują szereg tworzyw jak poliwinyle, metakrylany, żywice epoksydowe itp. Żywice epoksydowe, które są stosowane powszechnie w lotnictwie i nie tylko, wykazują znaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych przy domieszkowaniu już 0,1% wagowego płatków tlenku grafenu [6], [7]. Wzrost modułu Younga takiego nanokompozytu w stosunku do żywicy niedomieszkowanej wynosi 31%, natomiast wytrzymałość na rozciąganie wzrasta o 40%. W przypadku domieszki z nanorurek węglowych o tym samym udziale wagowym nanorurek wzrost modułu Younga wyniósł 3%, a wytrzymałość na rozciąganie 14%. Grafen wyraźnie przewyższa nanorurki jako domieszka poprawiająca właściwości wytrzymałościowe żywic epoksydowych [6].

Badaniu zostało również poddane zachowanie kompozytów poddanych osiowemu ścisaniu. Próbkę zawierającą tlenek grafenu wykazywały wzrost siły krytycznej o 52% w stosunku do żywicy bez domieszek [8].

Domieszkowanie tlenkiem grafenu zmienia również polimer w zakresie mechaniki pęknięcia. Domieszka polimeru tlenkiem grafenu w ilości 0,125% wagowego powoduje wzrost wartości współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  o 65%, natomiast energii propagacji pęknięcia  $G_{Ic}$  o 115%. Wartości te jednak maleją wraz ze zwiększeniem się udziału procentowego płatków grafenu. Autorzy tłumaczą ten spadek trudnością w uzyskaniu jednorodnego rozkładu grafenu w objętości próbek [9].

Grafen jest materiałem, który wykazuje silniejszy wpływ na zmianę właściwości mechanicznych żywic niż nanorurki węglowe. Ciekawym zagadnieniem jest natomiast użycie tych dwóch nanomateriałów jednocześnie do modyfikowania właściwości tworzyw oraz kompozytów. Mieszanina grafenu oraz nanorurek w równych proporcjach wprowadzona do poli(alkoholu winylowego) powoduje znaczny wzrost wytrzymałości materiału, przewyższający kilkukrotnie wytrzymałość mieszanin zawierających tylko jeden z nanomateriałów. Energia pęknięcia kompozytu wyniosła 1380 MJ/m<sup>3</sup>, co znacznie przewyższa energię pęknięcia Kevlaru. Taka kompozycja może posiadać wysoką energochłonność, przez co jest obiecującym materiałem balistycznym [10].

Grafen modyfikuje również właściwości fizyczne polimerów związane z przesyłaniem ciepła. Jest on bardzo dobrym przewodnikiem ciepła, co powoduje zwiększenie przewodności cieplnej żywic, do których jest dodany. Dodatek ok. 5% wagowych tlenku grafenu do żywicy epoksydowej zwiększa jej przewodność cieplną do 1 W/mK, co stanowi czterokrotnie większą wartość niż żywicy bez domieszek. Dodatek 20% wagowych zwiększa przewodność do 6,44 W/mK. Ponadto grafen zmniejsza współczynnik rozszerzalności termicznej polimeru. Wprowadzenie 5% wagowych tlenku grafenu zmniejsza współczynnik rozszerzalności termicznej żywicy epoksydowej o 31,7% [11], [12]. Może mieć to wpływ na wartości naprężeń cieplnych w konstrukcjach kompozytowych. W przypadku mieszanin żywica epoksydowa-metal-grafen efekt wzmocnienia przewodności cieplnej jest jeszcze silniejszy. Dodatek 5% objętościowych grafenu zwiększa przewodnictwo cieplne z 2 do 10 W/mK [13].

Modyfikowane grafenem polimery wykazują również zmniejszoną przepuszczalność gazową. Dyspersja płatków grafenu oraz tlenku grafenu tworzy w materiale trudno przepuszczalne bariery i wydłuża drogę penetrującej materiał cząsteczki. Wprowadzenie już 0,02% objętościowego płatków grafenu w polistyrenie zredukowało penetrację materiału przez cząsteczki tlenu o 20% [14]. Badania wykazały również oprócz zmniejszonej przepuszczalności, zwiększoną wytrzymałość żywic epoksydowych na erozję powodowaną tlenem. Dodatek 0,5% wagowego grafenu spowodował zmniejszenie erozji o 47% oraz utratę masy próbki powodowaną erozją o 46% [15]. Zagadnienia erozji są szczególnie istotne przy konstrukcjach kompozytowych poszyc samolotów jak i zbiorników. Kompozytowe zbiorniki na materiał pędny mogą w przyszłości znaleźć zastosowanie np. w satelitach.

Istotnym zagadnieniem jest sposób wprowadzenia modyfikatora. Właściwa dyspersja ma wpływ na takie parametry jak wytrzymałość, odporność na kruche pękanie, temperaturę zeszklenia i przewodność elektryczną [16].

## CZUJNIK DO MONITOROWANIA STANU KONSTRUKCJI

Na podstawie przeprowadzonych na świecie badań nad nanorurkami węglowymi oraz nad grafenem można wnioskować, iż możliwe jest zbudowanie z użyciem grafenu czujnika odkształceń [17], [18], [19], [20], [21]. Obecnie dowiedziono na podstawie badań obejmujących prace nad kompozytami zawierającymi nanorurki węglowe, że możliwe jest zbudowanie materiału, który będzie również wykrywał uszkodzenia w nim powstałe.

Odształcenia oraz uszkodzenia są wykrywane na zasadzie określenia zmiany rezystywności materiału badanego. Istotą jest domieszkowanie materiału będącego izolatorem (np. polimerów) materiałem przewodzącym jakim jest grafen. Dla pewnej krytycznej ilości płatków grafenu (wyrażonej jako procent objętości lub ciężaru kompozytu) cały kompozyt polimerowo-grafenowy zaczyna przewodzić prąd elektryczny (ten procentowy udział nazywany jest progiem perkolacji elektrycznej) [22].

Przewodnictwo elektryczne jest w tym przypadku związane głównie z kwantowym zjawiskiem tunelowania elektronu z przewodników (grafen) poprzez izolator (polimer). Zmiana odległości między płatkami grafenu, wynikająca np. z odkształceń kompozytu powoduje zmianę przewodnictwa kompozytu. Pojawia się więc efekt piezorezystywności. Również sam grafen poddany odkształceniom wykazuje efekt piezorezystywności związany ze zwiększeniem się częstotliwości drgań atomów węgla [19]. Jednakże w przypadku kompozytu grafenowo-polimerowego większy wpływ na piezorezystywność kompozytu ma zjawisko tunelowania. Dzięki pomiarowi zmian rezystywności kompozytu możliwe jest wyznaczenie jego odkształceń [20].

Warto zauważyć, że dla kompozytów domieszkowanych grafenem efekt piezorezystywny jest znacznie silniejszy niż dla kompozytów domieszkowanych nanorurkami węglowymi [20].

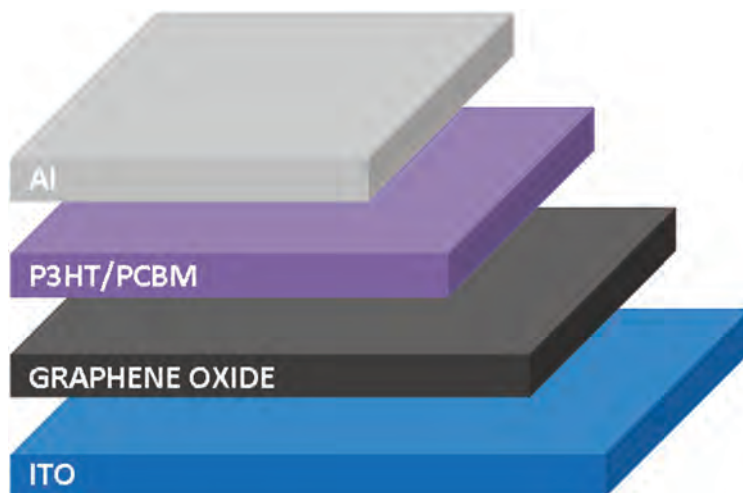
Bardzo wysoką czułość uzyskuje się również dla mieszaniny grafenu-nanorurki. Im mniejsze wymiary płatków grafenu oraz im większy ich udział w stosunku do udziału nanorurek węglowych, tym większa czułość materiału [23].

Wydaje się również logicznym, że pojawienie się uszkodzenia takiego kompozytu, czyli nieciągłości, wprowadzi zmianę w rezystancji kompozytu nie będącą wynikiem odkształceń, co powinno być możliwe do wykrycia. Zastosowanie nanokompozytu polimerowo-grafenowego może prowadzić do powstania czujnika odkształceń jak i uszkodzeń, co stanowi idealne rozwiązanie z punktu widzenia monitorowania stanu struktur. Ponadto, nanokompozyt ten może być zastosowany jako osnowa w tradycyjnych kompozytach stosowanych w lotnictwie, co prowadzi do sytuacji, w której struktura sama dla siebie jest czujnikiem i nie wymaga stosowania dodatkowych sensorów (ang. *self-sensing material*). Warto zauważyć, iż jest to czujnik mierzący odkształcenia na całej swojej powierzchni a nie punktowo (jak np. siatki Bragga), co jest szczególnie istotne w przypadku wykrywania uszkodzeń.

### ZASTOSOWANIE ZREDUKOWANEGO TLENKU GRAFENU W OGNIWACH SŁONECZNYCH

Zredukowany tlenek grafenu jest obiecującym materiałem do zastosowań w elektronice i optoelektronice ze względu na swoją przezroczystość i konduktywność. Obecnie do wytwarzania ogniw słonecznych stosuje się tlenek cyny z domieszką indu (ang. *indium doped tin oxide ITO*) jako transparentną i dobrze przewodzącą elektrodę, jednakże te materiały są bardzo drogie [24] oraz mają ograniczoną podatność mechaniczną [25] co czyni je mało atrakcyjnymi do zastosowań przy produkcji ogniw słonecznych [26], [27].

Elektroda RGO może być użyta do produkcji elektrod ogniw słonecznych. Niektóre źródła sugerują że GO/RGO też mogą być użyte jako materiał aktywny. Są one zastosowane w następującej konfiguracji: ITO/GO/P3HT:PCBM/Al (rys. 1) [28]. Poziomą wydajność zależy od grubości warstwy GO. Grubość warstwy 2 nm wykazuje najlepszą wydajność w porównaniu do warstwy o większych grubościach (>4 nm) wskutek zwiększenia rezystancji i nieznacznie zmniejszonej transmitancji warstwy wraz z jej grubością [28].



Rys. 1. Schemat struktury fotowoltaicznego urządzenia według konfiguracji: ITO/GO/P3HT:PCBM/Al

Inne badania wykazały zastosowanie RGO jako domieszka akceptorowa w fotowoltaicznych urządzeniach BHJ (ang. *bulk heterojunction*) [29].



Rys. 2. Schemat struktury urządzenia z cienką warstwą grafenu jako warstwa aktywna (ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/P3HT:SPFGraphene (100 nm)/LiF (1 nm)/Al (70 nm)) [29]

## PODSUMOWANIE

Unikalne właściwości grafenu sprawiają, iż jest on materiałem, który może w sposób korzystny poprawić jakość obecnie stosowanych w lotnictwie i kosmonautyce rozwiązań. Formy, w jakich może być otrzymywany (monowarstwa, płatki, papier grafenowy), dają szerokie możliwości wprowadzania go do istniejących technologii wytwarzania. Dodatek nanomateriału modyfikuje właściwości mechaniczne, termiczne i elektryczne materiałów. Wzrasta ich trwałość na zewnętrzne czynniki chemiczne i atmosferyczne. Może być on użyty do wywarzania czujników, membran, ekranów mikrofalowych oraz elektromagnetycznych. Potencjalne zastosowania w przemyśle lotniczym i kosmicznym to: lekkie konstrukcje kompozytowe, zbiorniki, czujniki, materiały o zwiększonym przewodnictwie cieplnym, ogniwa słoneczne. W Instytucie Lotnictwa będą przeprowadzane badania obejmujące określenie wpływu grafenu na właściwości mechaniczne, przepuszczalność gazową oraz właściwości termiczne kompozytów mających zastosowanie w lekkich strukturach kosmicznych.

## LITERATURA

- [1] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S. (2010). *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications*, Adv. Mater, 22, 3906–3924.
- [2] Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S. (2006). *Graphene-based composite materials*, Nature, 442, 282–286.
- [3] Yue-Wen, Liu, et al. (2013). *Facile and straightforward synthesis of superparamagnetic reduced graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid composite by a solvothermal reaction*, Nanotechnology, 24, 025604, pp 10.
- [4] Ranjbartoreh, Ali, R., et al. (2011). *Advanced mechanical properties of graphene paper*, J. Appl. Phys., 109, 014306.
- [5] Yilun, L., et al. (2012). *Mechanical properties of graphene papers*, J. Mech. Phys. Solids 60, 591–605.
- [6] Rafiee, M. A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. Z., Koratkar N. (2009). *Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content*, ACS Nano, 3, 12, pp 3884–3890.

- [7] Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S., Lee, J. H. (2010). *Recent advances in graphene based polymer composites*, Progress in Polymer Science, 35, 1350–1375.
- [8] Rafiee, M. A., Rafiee, J., Yu, Z. Z., Koratkar, N. (2009). *Buckling resistant graphene nanocomposites*, Applied Physics Letters 95, 223103.
- [9] Rafiee, M. A., Rafiee, J., Srivastava, I., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. Z., Koratkar, N. (2010). *Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites*, Small, 2, 179–83.
- [10] Shin, M. K., et al. (2012). *Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes*, Nat Commun, 3, 650.
- [11] Yu, A., Ramesh, P., Itkis, M. E., Elena, B., Haddon, R. C. (2007). *Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials*, J Phys Chem C, 111, 7565–9.
- [12] Nemes-Incze, P., Osvatha, Z., Kamarasb, K., Biro, L. P. (2008). *Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy*. Carbon, 46, 1435–42.
- [13] Goyal, V., Balandin, A. A. (2012). *Thermal Properties of the Hybrid Graphene-Metal Nano-Micro-Composites: Applications in Thermal Interface Materials*, Appl. Phys. Lett. 100, 073113.
- [14] Compton, O. C., et al. (2010). *Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers*. Adv Mater, 22, 4759.
- [15] Zhang, W., et al. (2013). *Graphene-reinforced epoxy resin with enhanced atomic oxygen erosion resistance*, J Mater Sci, 48, 2416–2423.
- [16] Tongwu, J., et al. (2013). *Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites*, Composites Science and Technology 79, 115–125.
- [17] Eswaraiah, V., Balasubramaniam, K., Ramaprabhu, S. (2011). *Functionalized graphene reinforced thermoplastic nanocomposites as strain sensors in structural health monitoring*, J. Mater. Chem., 21, 12626–12628.
- [18] Alamusi, N., H., Fukunaga, H., Atobe, S., Liu, Y., Li, J. (2011). *Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites*, Sensors, 11, 1691–1793.
- [19] Sakhaee-Pour, A., Ahmadiana, M. T., Vafai, A. (2008). *Potential application of single-layered graphene sheet as strain sensor*, Solid State Communications 147, 336–340.
- [20] Eswaraiah, V., Balasubramaniam, K., Ramaprabhu, S. (2011). *Functionalized graphene reinforced thermoplastic nanocomposites as strain sensors in structural health monitoring*, J. Mater. Chem., 21, 12626–12628.
- [21] Tamburrano, A., et al. (2013). *The piezoresistive effect in graphenebased polymeric composites*, Nanotechnology, 22, 24(46), 465702.
- [22] Halperin, B. I., Feng, S., Sen, P. N. (1985). *Differences between lattice and continuum percolation transport exponents*. Phys Rev Lett, 54, 2391–4.
- [23] Hwang, S. H., et al. (2013). *Piezoresistive behavior and multi-directional strain sensing ability of carbon nanotube-graphene nanoplatelet hybrid sheets*, Smart Mater. Struct., 22, 015013 (pp 9).
- [24] Forrest, S. R. (2004). *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. Nature, 428:911.
- [25] Chen, Z., Cotterell, B., Wang, W., Guenther, E., Chua, S. J. (2001). *A mechanical assessment of flexible optoelectronic devices*. Thin Solid Films, 394:201.
- [26] Yin, Z. Y., Wu, S. X., Zhou, X. Z., Huang, X., Zhang, Q. C., Boey, F., et al. (2010). *Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells*. Small, 6:307.

- [27] Yin, Z. Y., Sun, S. Y., Salim, T., Wu, S. X., Huang, X. A., He, Q. Y., et al. (2010). *Organic photovoltaic devices using highly flexible reduced graphene oxide films as transparent electrodes*. ACS Nano, 4:5263.
- [28] Li, S. S., Tu, K. H., Lin, C. C., Chen, C. W., Chhowalla, M. (2010). *Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells*. ACS Nano, 4:3169.
- [29] Liu, Q., Liu, Z. F., Zhong, X. Y., Yang, L. Y., Zhang, N., Pan, G. L., et al. (2009). *Polymer photovoltaic cells based on solution-processable graphene and P3HT*. Adv Funct Mater, 19:894.

PIOTR KOWALCZYK, ANNA BALCZUNAS

## SELECTED APPLICATIONS OF GRAPHENE IN AEROSPACE INDUSTRY

### Abstract

*Currently, nanomaterials are in increasing area of interests for manufacturers of aerospace equipment. Extensive research into the use of graphene carbon or nanotubes highlight the potential applications of these materials. When developing lighter, more resistant to mechanical and thermal loads structures, nanoparticles are promising element, allowing for beneficial modifications.*

Keywords: *Graphene, nanocomposites, nanomaterials, aerospace industry.*